



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 198 56 576 A 1**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 23/00**  
C 08 L 23/12  
C 08 L 25/06  
C 08 L 33/04

21 Aktenzeichen: 198 56 576.3  
22 Anmeldetag: 8. 12. 98  
43 Offenlegungstag: 10. 6. 99

DE 198 56 576 A 1

30 Unionspriorität:  
9-338654 09. 12. 97 JP  
71 Anmelder:  
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP  
74 Vertreter:  
Vossius & Partner GbR, 81675 München

*= Yamazaki*

72 Erfinder:  
Yamazaki, Katzuhiro, Niihama, Ehime, JP;  
Tanimura, Hiroyuki, Sodegaura, Chiba, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Feinteilchen zur Modifizierung von Polyolefinen  
57 Ein Feinteilchen zum Modifizieren von Polyolefin wird bereitgestellt. Das Feinteilchen umfaßt (i) eine Kernschicht mit einem Brechungsindex, der von dem des Polyolefins um 0,05 oder weniger abweicht, und (ii) eine Mantelschicht mit einem Löslichkeitsparamter, der von dem des Polyolefins um 3 MPa<sup>1/2</sup> oder weniger abweicht, wobei die Kernschicht mit der Mantelschicht beschichtet ist. Das Feinteilchen hat eine ausgezeichnete Affinität zum Polyolefin und kann das Polyolefin ohne begleitenden Schaden für die Transparenz des Polyolefins modifizieren.

DE 198 56 576 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Feinteilchen zur Modifizierung von Polyolefinen. Sie betrifft insbesondere Feinteilchen, welche eine hervorragende Affinität zu Polyolefinen besitzen und Polyolefine ohne gleichzeitige Verschlechterung der Transparenz des Polyolefins modifizieren.

Wenn sich Polyolefinfolien überlappen, haften sie aneinander und bewirken das sogenannte Blockierungsphänomen, das viele Probleme verursacht. Zur Verhinderung des Blockierungsphänomens gibt es bekannte Verfahren, bei denen die Polyolefineigenschaften modifiziert werden, indem Feinteilchen zum Polyolefin gegeben werden. Diese Verfahren werden insbesondere bei Polyolefinfolien mit anorganischen Feinteilchen, wie Siliciumdioxidteilchen oder Titanoxidteilchen, oder mit vernetzten Polymerteilchen, wie Polystyrolteilchen oder Polymethylmethacrylatteilchen angewandt, die zum Polyolefin gegeben werden, um das Blockieren der Folien zu verhindern.

JP-A-57-64522 offenbart z. B. eine gereckte Polypropylenfolie, die auf folgende Weise erhalten wird. Polymerfeinteilchen mit einer Teilchengröße von 3 bis 40 µm mit vernetzter Struktur und ohne Schmelzpunkt werden mit einem Polypropylenharz in einer spezifischen Menge gemischt, das Gemisch wird geschmolzen und extrudiert und anschließend gekühlt, und das erhaltene Harz wird dann uniaxial oder biaxial gereckt, so daß eine gereckte Polypropylenfolie erhalten wird. Die Anmeldung offenbart auch, daß die Affinität zwischen den vernetzten Polymerteilchen und dem Polypropylenharz gut ist, wenn der Unterschied des Löslichkeitskoeffizienten zwischen den nicht-schmelzenden, vernetzten Polymerteilchen und dem Polypropylenharz gering ist, was eine größere Transparenz der gereckten Folie zur Folge hat. Feinteilchen der vernetzten Polymere, die vorwiegend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat oder dergleichen hergestellt sind, sind beispielhaft aufgeführt.

JP-A-6-107868 offenbart eine Polyolefinfolie, die aus einer Zusammensetzung hergestellt ist, die durch Mischen des Polyolefins mit vernetzten Teilchen erhalten wird, die aus einem Copolymer bestehen, das vorwiegend aus einem (Meth)acrylmonomer und einem Styrolmonomer besteht, und eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,4 bis 7 µm aufweisen.

JP-A-7-228729 offenbart außerdem eine Polyolefinfolie, die durch Eindispersieren vernetzter Teilchen mit einer Kern-Mantel-Form in ein Polyolefinpolymer erhalten wird, wobei die vernetzten Teilchen (Kern-Mantel-Teilchen) durch Polymerisieren polymerisierbarer Monomere hergestellt werden, die ein vernetzbares Monomer in einer Menge von 10 Gew.-% oder mehr enthalten, so daß vernetzte Polymerteilchen (A) erhalten werden, gefolgt von Beschichten der Oberfläche der vernetzten Teilchen (A) mit einem Thermoplastharz (B), und vernetzte Verbundpolymerteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,01 bis 10 µm sind.

Es sind, wie vorstehend beschrieben, viele Arten von Feinteilchen, wie die anorganischen Teilchen oder die vernetzten Teilchen, bekannt, die für die Modifizierung von Polyolefin verwendet werden. Diese herkömmlichen Feinteilchen können die hohe Transparenz von Polyolefin jedoch nicht erhalten, oder zeigen nicht die hohe Affinität zu Polyolefin, wenn sie damit gemischt werden.

Feinteilchen, wie Siliciumdioxidteilchen oder vernetzte Polymethylmethacrylatteilchen, haben z. B. fast den gleichen Brechungsindex wie Polyolefin, und somit ist die Transparenz des teilchenhaltigen Polyolefins hoch. Die Affinität zwischen Polyolefin und den Teilchen ist jedoch unzureichend, so daß die Teilchen dazu neigen, sich vom Polyolefin zu trennen, wenn eine teilchenhaltige Polyolefinfolie verarbeitet (z. B. gestreckt oder gebogen) wird. Dies verursacht Probleme, so daß Fehlstellen entstehen und die Teilchen aus der Polyolefinfolie fallen.

Vernetzte Polystyrol-Feinteilchen haben eine starke Affinität zu Polyolefin, so daß keine Probleme, wie ein Entstehen von Fehlstellen und ein Herausfallen der Teilchen aus der Polyolefinfolie, auftreten. Der Brechungsindex von vernetzten Polystyrol-Feinteilchen ist jedoch nicht genauso groß wie diejenige von Polyolefin, so daß sich die Transparenz des teilchenhaltigen Polyolefins verschlechtert.

Wenn für die Modifizierung von Polyolefin Copolymerfeinteilchen verwendet werden, die vorwiegend aus einem (Meth)acrylmonomer und einem Styrolmonomer bestehen, sind sowohl die Affinitäts- als auch die Transparenzeigenschaften ziemlich hoch. Die Transparenz ist jedoch nicht so hoch wie die, die mit vernetzten Polymethylmethacrylatfeinteilchen erzielt wird, und die Affinität ist nicht so hoch wie die zwischen vernetzten Polystyrolfeinteilchen und Polyolefin, und die Entstehung von Fehlstellen und die Trennung von Teilchen und Polyolefin sind somit, verglichen mit den vernetzten Polystyrolfeinteilchen, auch nicht so stark beschränkt.

Die vernetzten Verbundpolymerteilchen mit Kern-Mantelform, die aus einer Kernschicht mit hoher Vernetzungsdichte und einer Mantelschicht mit einer geringen Vernetzungsdichte bestehen, werden wie vorstehend beschrieben im JP-A-7-22879 verwendet, und in den darin aufgeführten Beispielen werden vernetzte Verbundpolymerteilchen verwendet, deren Mantelschicht vorwiegend aus Acrylsäuremonomeren besteht. Die Affinität dieser beispielhaft aufgeführten Teilchen zu Polyolefin ist jedoch unzureichend, so daß die Probleme, wie die Entstehung von Fehlstellen und die Trennung von Teilchen und Polyolefin, nicht vollständig gelöst werden, wenn das Polyolefin, dem diese Feinteilchen zugesetzt worden sind, einem Reckverfahren unterworfen wird.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Feinteilchen zur Modifizierung von Polyolefinen, die hervorragende Affinität zu Polyolefinen besitzen und Polyolefine ohne gleichzeitige Verminderung der Transparenz des Polyolefins modifizieren kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Feinteilchen für die Modifizierung von Polyolefinen, umfassend (i) eine Kernschicht, deren Brechungsindex sich von dem des Polyolefins um 0,05 oder weniger unterscheidet, und (ii) eine Mantelschicht, deren Löslichkeitsparameter sich von dem des Polyolefins um 3 MPa<sup>1/2</sup> oder weniger unterscheidet, wobei die Kernschicht mit der Mantelschicht beschichtet ist.

Die vorliegende Erfindung stellt auch eine Polyolefinfolie bereit, die die Feinteilchen umfaßt.

Die erfindungsgemäßen Feinteilchen können zur Modifizierung von Polyolefinen verwendet werden. Sie umfassen eine Kernschicht und eine auf der Oberfläche der Kernschicht befindliche Mantelschicht.

Die Kernschicht der erfindungsgemäßen Feinteilchen hat einen Brechungsindex, der sich von dem des Polyolefins um 0,05 oder weniger, vorzugsweise um 0,03 oder weniger, unterscheidet. Der Brechungsindex der Kernschicht kann im we-

sentlichen der gleiche Brechungsindex wie der des Polyolefins sein.

Unterscheiden sich der Brechungsindex der Kernschicht und der des Polyolefins um mehr als 0,05, dann verschlechtert sich unerwünschterweise die Transparenz des Polyolefins, wenn die die Kernschicht umfassenden Feinteilchen mit dem Polyolefin zu dessen Modifizierung gemischt werden.

Zu den Materialien für die Kernschicht gehören bspw. anorganische Materialien, wie Siliciumdioxid und Titandioxid, und organische Polymere, wie Acrylharz, Polystyrol, Polyester, Polyolefin und Siliconharz.

Die Mantelschicht der erfindungsgemäßen Feinteilchen, die sich auf der Oberfläche der vorstehend beschriebenen Kernschicht befindet, hat einen Löslichkeitsparameter, der sich vom Löslichkeitsparameter des Polyolefins um  $3 \text{ MPa}^{1/2}$  oder weniger unterscheidet.

Wenn sich der Löslichkeitsparameter der Mantelschicht von dem des Polyolefins um mehr als  $3 \text{ MPa}^{1/2}$  unterscheidet, dann ist die Affinität zwischen Polyolefin und den Feinteilchen, die die Mantelschicht umfassen, gering, und daher treten Probleme auf, so daß Fehlstellen erzeugt werden und sich die Teilchen vom Polyolefin trennen, wenn eine Polyolefinfolie hergestellt wird, die die Teilchen enthält. Die Teilchen weisen außerdem keine ausreichende Modifizierungswirkung, wie eine Antiblockierungswirkung, auf, wenn sie zur Modifizierung von Polyolefin verwendet werden.

Zur Herstellung eines Gegenstandes aus einem Polyolefinharz, z. B. einer uniaxialen oder biaxialen Folie, wird gewöhnlich eine Reckwalze verwendet. Wenn die Affinität zwischen dem Polyolefin und dem damit gemischten Teilchen gering ist, trennen sich die Teilchen vom Polyolefin und verursachen eine Verunreinigung auf der Walze. Die Verunreinigung selbst auf der Walze ist tolerierbar, wenn es sich um geringe Mengen handelt. Sie bewirkt jedoch Verunreinigung des hergestellten Gegenstandes, und daher zieht man es vor, daß sich keine Verunreinigung auf der Walze befindet. Die Fehlstelle ist dagegen ein Materialfehler des hergestellten Gegenstandes selbst, so daß die Fehlstellen wünschenswerterweise sogar in geringen Mengen reduziert werden.

Der erfindungsgemäße Löslichkeitsparameter ist durch die von C.M. Hansen, vorgeschlagenen Raumparameter ( $\delta d$ ,  $\delta p$ ,  $\delta h$ ) definiert, und die Differenz ( $\Delta\delta$ ) beim Löslichkeitsparameter zwischen zwei Substanzen ist, wie im nachstehenden Ausdruck 1, definiert durch die Entfernung zwischen zwei Punkten in den Raumkoordinaten.

[Ausdruck 1]

$$\Delta\delta^2 = (\delta d_1 - \delta d_2)^2 + (\delta p_1 - \delta p_2)^2 + (\delta h_1 - \delta h_2)^2.$$

Der Wert des Löslichkeitsparameters ist für jede Substanz spezifisch und z. B. im "Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters (2nd Ed.)" (CRC Press) gezeigt. Es gibt auch ein Verfahren zur Berechnung des Wertes des Löslichkeitsparameters, das auf einer Gruppen-Mol-Attraktionskonstante (group mole attraction constant) beruht.

Für Materialien der Mantelschicht können anorganische Materialien und organische Polymere verwendet werden, jedoch werden organische Polymere bevorzugt verwendet. Man verwendet stärker bevorzugt organische Polymere, die vorzugsweise aus Styrolmonomereinheiten oder Olefinmonomereinheiten bestehen.

Wenn organische Polymere als Mantelschicht verwendet werden, dann ist die Mantelschicht vorzugsweise vernetzt oder auf die Kernschicht gepfropft. Wenn die Mantelschicht vernetzt oder gepfropft ist, können bevorzugte Feinteilchen erhalten werden, da die Mantelschicht der Feinteilchen kaum von der Kernschicht blättert und kaum in das Polyolefin dispergiert, und daher kann die Affinität zwischen den Feinteilchen und dem Polyolefin wirksam verbessert werden, wenn die Feinteilchen zum Polyolefin gegeben werden, und anschließend Schmelzen und Kneten erfolgt.

Wenn die Dicke der Mantelschicht "d" um ist, und die Differenz zwischen dem Brechungsindex der Mantelschicht und dem des Polyolefins " $\Delta n$ " ist, haben die erfindungsgemäßen Feinteilchen für die Modifizierung von Polyolefin vorzugsweise einen Produktwert " $\Delta n X d$ " von 20 nm oder darunter, stärker bevorzugt 10 nm oder darunter.

Wenn die Dicke der Mantelschicht größer wird oder die Differenz zwischen dem Brechungsindex der Mantelschicht und dem des Polyolefins steigt, und folglich der Wert " $\Delta n X d$ " über 20 nm liegt, dann neigt der Mantelschichtabschnitt stark zur Lichtstreuung, was die Transparenz des Polyolefins, das die resultierenden Feinteilchen enthält, verringert.

Die Dicke der Mantelschicht in der vorliegenden Erfindung läßt sich aus der zuvor gemessenen durchschnittlichen Teilchengröße der Kernschicht und der durchschnittlichen Teilchengröße der Gesamt-Teilchen, die aus den Kernschichten und den Mantelschichten bestehen (Kern-Mantel-Teilchen), oder aus dem Volumenverhältnis der Mantelschicht zur Kernschicht und der durchschnittlichen Teilchengröße der Kern-Mantel-Teilchen berechnen. Für den Fall, daß die erfindungsgemäßen Teilchen aus Harz bestehen, das durch zweistufige Polymerisation der Kernschicht und der Mantelschicht gewonnen wird, kann das Volumenverhältnis der Mantelschicht zur Kernschicht leicht erhalten werden, da fast alle eingesetzten Monomere zu den entsprechenden Polymeren werden können, um die Kernschicht und die Mantelschicht zu bilden, und daher kann das Volumen der Mantelschicht und der Kernschicht auf der Grundlage der Menge der eingesetzten Monomere erhalten werden. Aus einem solchen erhaltenen Volumenverhältnis und der durchschnittlichen Teilchengröße der Kern-Mantel-Teilchen läßt sich die Dicke der Mantelschicht leicht berechnen.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Feinteilchen mit einer Kern-Mantel-Form ist nicht beschränkt. Beispiele dafür umfassen bekannte Verfahren, wie ein Verfahren, bei dem Feinteilchen, die der Kernschicht selbst entsprechen, mit den Feinteilchen, die die Mantelschicht sein sollen, durch ein Trockenverfahren oder ein Naßverfahren gemischt werden, so daß Verbundteilchen erhalten werden; sowie ein Verfahren, bei dem zweistufige Polymerisation der Kernschicht und der Mantelschicht durch das Emulsions-Polymerisationsverfahren oder das Dispersions-Polymerisationsverfahren erfolgt.

Beispiele für Verfahren zur Durchführung des Mischens nach dem Trockenverfahren oder dem Naßverfahren zur Gewinnung der Verbundteilchen umfassen ein Beschichtungsverfahren unter Verwendung eines Fließbettes (z. B. "Chemical Engineering", Ausgabe März (1996) S. 26-30), ein Mechanofusionsverfahren unter Verwendung einer Mühle vom Schertyp (z. B. "Chemical Engineering", Ausgabe September (1995) S. 34-42), ein Hybridisationsverfahren unter Verwendung von Schlagenergie im Hochgeschwindigkeitsfluß (z. B. "Journal of the Society of Powder Technology", Bd. 33, 8. Ausgabe (1996) S. 35-43), und ein Heterocoagulierungsverfahren, bei dem ein amphoterer Latex gemischt wird

(bspw. Kagalai Kogalcu Ronbunshu", Bd. 18, 5. Ausgabe, (1992) S. 637-642).

Beispiele für Verfahren zur Durchführung der zweistufigen Polymerisation durch das Emulsions-Polymerisationsverfahren und das Dispersions-Polymerisationsverfahren sind ebenfalls weithin bekannt (z. B. J. of Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 16 (1980) 3219 usw.).

Die letzteren Verfahren, bei denen zweistufige Polymerisation durchgeführt wird, sind zur Gewinnung der Kern-Mantel-Teilchen geeignet, bei denen die Mantelschicht vernetzt ist oder auf die Kernschicht gepfropft ist.

Die erfindungsgemäßen Feinteilchen werden zum Polyolefin gegeben und werden zur Modifizierung des Polyolefins verwendet.

Beispiele für das Polyolefin umfassen Homopolymere oder Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen, wie Propylen, Ethylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und 4-Methyl-1-penten; Copolymere der  $\alpha$ -Olefine und Monomere, die sich mit den  $\alpha$ -Olefinen copolymerisieren lassen (bspw. Vinylacetat und Maleinsäure), und die Polymergemische davon.

Die erfindungsgemäßen Feinteilchen werden zur Modifizierung von Polyolefin je nach ihrer Verwendung in verschiedenen Mengen eingesetzt, wobei die Menge nicht beschränkt ist. Die Teilchen werden gewöhnlich in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polyolefin, verwendet.

Das Verfahren für die Zugabe der Feinteilchen zum Polyolefin ist nicht beschränkt, solange die Feinteilchen einheitlich in das Polyolefin dispergiert sind. Beispiele davon umfassen Verfahren, bei denen die Teilchen und das Polyolefin mit einem Bandmischer, Henschelmischer oder dergleichen gemischt werden, und das resultierende Gemisch anschließend mit einem Extruder geschmolzen und gemischt wird.

Wenn die Feinteilchen zum Polyolefin gegeben werden, kann, falls nötig, auch ein Mittel, wie ein Antioxidans, Neutralisationsmittel, Schmiermittel, Tropfhemmungsmittel oder ein Antistatikmittel geeigneterweise zum Polyolefin gegeben werden.

Das Polyolefin, zu dem die erfindungsgemäßen Feinteilchen gegeben worden sind, kann durch bekannte Verfahren zu einer Folie geformt und für viele Anwendungen verwendet werden. Das die Feinteilchen enthaltende Polyolefin ist besonders geeignet für uniaxial oder biaxial gereckte Folien.

Die vorliegende Erfindung stellt Feinteilchen zur Modifikation von Polyolefinen bereit, die eine ausgezeichnete Affinität für Polyolefine haben und Polyolefine ohne begleitende Verschlechterung ihrer Transparenz modifizieren können. Insbesondere, wenn das Polyolefin, zu dem die Feinteilchen gegeben worden sind, einem Reckverfahren unterworfen wird, ergeben sich weniger Probleme, wie die Entstehung von Fehlstellen und die Trennung der Teilchen und des Polyolefins, so daß die modifizierende Wirkung ausreichend ausgeübt werden kann.

Die gesamte Offenbarung der Japanischen Patentanmeldung Nr. 9-338654, eingereicht am 9. Dezember 1997 ist hier vollinhaltlich durch Bezugnahme aufgenommen, wobei auf die Beschreibung, die Patentansprüche und die Zusammenfassung hingewiesen wird.

#### BEISPIELE

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele, die nicht als Einschränkung für den Umfang der vorliegenden Erfindung verstanden werden sollten, eingehender beschrieben.

Nachstehend sind Beispiele beschrieben, in denen Polypropylen als Polyolefin verwendet wurde und biaxial gereckte Folien hergestellt wurden, da hierbei die Affinitätswirkung zwischen Polyolefin und Feinteilchen bemerkenswert deutlich wird. Die Ergebnisse der Bewertung von Beispielen und Vergleichsbeispielen sind in Tabelle 2 gezeigt.

Die Herstellung einer biaxial gereckten Folie wurde auf die nachstehende Weise durchgeführt. Ein Gemisch aus 100 Gewichtsteilen Polypropylen und 0,4 Gewichtsteilen Feinteilchen wurde geschmolzen, bei einer Harztemperatur von 260°C extrudiert und dann an einer 60°C-Kühlwalze schock-gekühlt. Durch das Abkühlen wurde es in Form einer Folie mit einer Dicke von 0,8 mm verfestigt. Anschließend wurde die Folie nach Vorheizen bei einer Recktemperatur von 145°C durch unterschiedliche Umfangsgeschwindigkeit zwischen den Walzen einer Reckmaschine in Maschinenrichtung (MD) um das Fünffache gereckt. Dann wurde die Folie bei einer Recktemperatur von 157°C mittels eines Spannrähmens in Querrichtung um das Achtfache gereckt, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 165°C. Es wurde eine gereckte Folie mit einer Dicke von 20  $\mu$ m zu erhalten. Die eine Seite der gereckten Folie wurde dann einer Coronabehandlung ausgesetzt.

Diese Folienherstellung wurde 2 Stunden lang fortgesetzt. Dann wurde der Grad der Verunreinigung mit Feinteilchen auf der vorstehenden MD-Reckwalze durch Augenschein gemessen.

Ein Gesamttrübungswert jeder Folie und ein interner Trübungswert jeder Folie wurden gemäß ASTM D-103 gemessen. Je höher die Transparenz der Folie war, desto kleiner war der Trübungswert.

Die Löslichkeitsparameter von Polypropylen und verschiedenen Arten von Polymeren, die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet wurden, um die Feinteilchen zu erhalten, wurden bestimmt, indem die Hansen-Parameter auf der Basis ihrer Mol-1-traktionskonstanten (mole traction constants) verwendet wurden, und dann wurde die Differenz in den Löslichkeitsparametern zwischen Polypropylen und jedem Polymer berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Zur Berechnung der Dicke der Feinteilchen wurde zunächst die durchschnittliche Teilchengröße der Feinteilchen gemessen, und das Volumenverhältnis von "Kernschicht/Mantelschicht" wurde berechnet, das auf den Mengen an Monomeren basierte, die zur Herstellung der Kernschicht und der Mantelschicht verwendet wurden. Dann wurde die Dicke der Mantelschicht der Feinteilchen aus der durchschnittlichen Teilchengröße und dem Volumenverhältnis erhalten. Die berechneten Ergebnisse der Dicke sind in der Tabelle 1 gezeigt.

#### BEISPIEL 1

Ein mit einem Rührer ausgerüstetes geschlossenes Gefäß wurde mit 40 Gewichtsteilen Methanol, 4 Gewichtsteilen Styrol, 6 Gewichtsteilen 2-Ethylhexylacrylat, 1 Gewichtsteil 55% Divinylbenzol, 0,05 Gewichtsteilen Hydroxypropyl-

cellulose und 0,2 Gewichtsteilen t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat beschickt. Nach dem Lösen wurde die Polymerisation der ersten Stufe 10 Stunden bei 90°C durchgeführt, um Feinteilchen mit einem Brechungsindex von 1,51 und einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,3 µm zu erhalten. Die Feinteilchen wurden als Teilchen verwendet, die in diesem Beispiel die Kernschichten bilden.

In das die Feinteilchen enthaltende Gemisch wurde eine gemischte Lösung aus 12 Gewichtsteilen Methanol, 3 Gewichtsteilen Styrol, 0,2 Gewichtsteilen 55% Divinylbenzol und 0,06 Gewichtsteilen 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) über 40 Minuten bei 60°C gegeben, und dann ließ man das erhaltene Gemisch weiter 4 Stunden bei 60°C stehen, um die Polymerisation der zweiten Stufe zu beenden. Als Ergebnis wurden Kern-Mantel-Feinteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,4 µm erhalten.

Die Dicke der Mantelschicht der erhaltenen Feinteilchen wurde zu etwa 60 nm berechnet, was auf dem Volumenverhältnis von "Kernschicht/Mantelschicht" basierte.

Die physikalischen Eigenschaften der Feinteilchen sind in der Tabelle 1 gezeigt.

In 100 Gewichtsteile Polypropylen (Brechungsindex: 1,51, Schmelzzahl 2,5 g/10 Minuten) wurden 0,4 Gewichtsteile der erhaltenen Kern-Mantel-Feinteilchen, 0,1 Gewichtsteil Calciumstearat als Stabilisator, 0,2 Gewichtsteile 2,6-t-Butylhydroxytoluol, 0,05 Gewichtsteile eines Antioxidans (Irganox 1010, hergestellt von Ciba-Geigy) und 2 Gewichtsteile eines Stearinsäureesters von Stearyl-diethanolamin als Antistatikmittel gemischt. Dann wurde das erhaltene Gemisch zur Herstellung einer biaxial gereckten Folie durch das vorstehend beschriebene Verfahren verwendet.

Es war wenig oder keine Verunreinigung mit den Kern-Mantel-Feinteilchen auf der Walze, und eine Folie mit einer guten Transparenz wurde erhalten.

#### BEISPIEL 2

Das gleiche Verfahren wie im Beispiel 1 wurde durchgeführt, ausgenommen, daß in der Polymerisation der zweiten Stufe die zu verwendende gemischte Lösung gegen eine gemischte Lösung aus 20 Gewichtsteilen Methanol, 5 Gewichtsteilen Styrol, 0,4 Gewichtsteilen 55% Divinylbenzol und 0,1 Gewichtsteilen 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) ausgetauscht wurde, um Kern-Mantel-Feinteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,5 µm zu erhalten. Die Dicke der Mantelschicht der Feinteilchen wurde zu etwa 100 nm berechnet.

Eine biaxial gereckte Folie wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, ausgenommen, daß die verwendeten Teilchen gegen die erhaltenen Teilchen des Beispiels 2 ausgetauscht wurden.

Es war wenig oder keine Verunreinigung mit den Kern-Mantel-Feinteilchen auf der Walze, und eine Folie mit einer guten Transparenz wurde erhalten.

#### BEISPIEL 3

Das gleiche Verfahren wie im Beispiel 1 wurde durchgeführt, ausgenommen, daß in der Polymerisation der zweiten Stufe die zu verwendende gemischte Lösung gegen eine gemischte Lösung aus 40 Gewichtsteilen Methanol, 10 Gewichtsteilen Styrol, 0,8 Gewichtsteilen 55% Divinylbenzol und 0,2 Gewichtsteilen 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) ausgetauscht wurde, um Kern-Mantel-Feinteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,6 µm zu erhalten. Die Dicke der Mantelschicht der Feinteilchen wurde zu etwa 170 nm berechnet.

Eine biaxial gereckte Folie wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, ausgenommen, daß die verwendeten Teilchen gegen die erhaltenen Teilchen des Beispiels 3 ausgetauscht wurden.

Es war wenig oder keine Verunreinigung mit den Kern-Mantel-Feinteilchen auf der Walze. Die Transparenz der erhaltenen Folie war verglichen mit der der in den Beispielen 1 und 2 erhaltenen etwas schlechter, aber es gab kein besonderes Problem bei der praktischen Verwendung für die Folie.

#### Vergleichsbeispiel 1

Die gleiche Polymerisation der ersten Stufe wie im Beispiel 1 wurde durchgeführt, um die Feinteilchen zu erhalten. Ohne Durchführung einer Polymerisation der zweiten Stufe wurden die erhaltenen Polymere anstelle der Kern-Mantel-Teilchen verwendet, um eine biaxial gereckte Folie auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 herzustellen.

Als Ergebnis wurde eine Folie mit einer guten Transparenz erhalten. Die Verunreinigung mit den Feinteilchen auf der Walze war jedoch erheblich, und Agglomerate der Feinteilchen, die von der Walze fielen, verblieben auf der Folie.

#### Vergleichsbeispiel 2

Ein mit einem Rührer ausgerüstetes geschlossenes Gefäß wurde mit 40 Gewichtsteilen Methanol, 10 Gewichtsteilen Styrol, 1 Gewichtsteil 55% Divinylbenzol, 0,05 Gewichtsteilen Hydroxypropylcellulose und 0,2 Gewichtsteilen t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat beladen. Nach dem Lösen wurde die Polymerisation 10 Stunden bei 90°C durchgeführt, um Feinteilchen mit einem Brechungsindex von 1,59 und einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,3 µm zu erhalten. Die erhaltenen Teilchen wurden anstelle der Kern-Mantel-Teilchen zur Herstellung einer biaxial gereckten Folie auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 verwendet.

Es war wenig oder keine Verunreinigung mit den Feinteilchen auf der Walze, aber die Transparenz der erhaltenen Folie war gering.

#### Vergleichsbeispiel 3

Im Handel erhältliche Polymethylmethacrylat- (PMMA-) Feinteilchen (MR2G, hergestellt von Sokenkagaku Co., mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 µm und einem Brechungsindex von 1,49) wurden anstelle der Kern-Mantel-

# DE 198 56 576 A 1

tel-Teilchen zur Herstellung einer biaxial gereckten Folie auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 verwendet.

Die Verunreinigung mit den Feinteilchen auf der Walze war erheblich, und eine große Menge an Fehlstellen wurden in der Folie beobachtet.

5

## Vergleichsbeispiel 4

Ein mit einem Rührer ausgerüstetes geschlossenes Gefäß wurde mit 40 Gewichtsteilen Methanol, 7,5 Gewichtsteilen Styrol, 2,5 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 1 Gewichtsteil 55% Divinylbenzol, 0,05 Gewichtsteilen Hydroxypropyl-cellulose und 0,2 Gewichtsteilen t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat beladen. Nach dem Lösen wurde die Polymerisation

10

10 Stunden bei 90°C durchgeführt, um Feinteilchen mit einem Brechungsindex von 1,57 und einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,6 µm zu erhalten. Die erhaltenen Teilchen wurden anstelle der Kern-Mantel-Teilchen zur Herstellung einer biaxial gereckten Folie auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 verwendet.

Es war wenig oder keine Verunreinigung mit den Feinteilchen auf der Walze, aber in der Folie wurden Fehlstellen beobachtet.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

	Physikalische Eigenschaften der zugegebenen Feinteilchen						
	Kernschicht		Mantelschicht				Durchschnittliche Teilchengröße
	Zusammensetzung	Brechungsindex	Zusammensetzung	$\Delta\delta$	Brechungsindex	Dicke und $\Delta n \times d$	
Beispiel 1	Vernetztes Copolymer aus ST und 2EHA	1,51	Vernetztes Polymer aus ST	2,1	1,59	60 nm und 4,8 nm	1,4 $\mu\text{m}$
Beispiel 2	Vernetztes Copolymer aus ST und 2EHA	1,51	Vernetztes Polymer aus ST	2,1	1,59	100 nm und 8,0 nm	1,5 $\mu\text{m}$
Beispiel 3	Vernetztes Copolymer aus ST und 2EHA	1,51	Vernetztes Polymer aus ST	2,1	1,59	170 nm und 14 nm	1,6 $\mu\text{m}$
Vergleichsbeispiel 1	Vernetztes Copolymer aus ST und 2EHA	1,51	Keine ( $\Delta\delta$ der Kernschicht = 3,9)				1,3 $\mu\text{m}$
Vergleichsbeispiel 2	Vernetztes Polymer aus ST	1,59	Keine ( $\Delta\delta$ der Kernschicht = 2,1)				1,3 $\mu\text{m}$
Vergleichsbeispiel 3	Vernetztes Polymer aus MMA	1,49	Keine ( $\Delta\delta$ der Kernschicht = 8,6)				2,0 $\mu\text{m}$
Vergleichsbeispiel 4	Vernetztes Copolymer aus ST und MMA	1,57	Keine ( $\Delta\delta$ der Kernschicht = 2,8)				1,6 $\mu\text{m}$

ST: Styrol

2EHA: 2-Ethylhexylacrylat

MMA: Methylmethacrylat

$\Delta\delta$ : Differenz im Löslichkeitsparameter zwischen der Mantelschicht und Polypropylen  
(Einheit:  $\text{MPa}^{1/2}$ )

Tabelle 2

	Folienherstellung		Bewertungsergebnis			
	Gew.-Teile Polypropylen	Gew.-Teile Feinteilchen	Walzenverun- reinigung	Trübung %		Fehlstellen
				Gesamt	Intern	
Beispiel 1	100	0,4	Δ	3,3	0,9	○
Beispiel 2	100	0,4	○	3,3	0,9	○
Beispiel 3	100	0,4	○	4,7	2,2	○
Vergleichs- beispiel 1	100	0,4	X	3,3	0,7	Δ
Vergleichs- beispiel 2	100	0,4	○	5,8	2,8	○
Vergleichs- beispiel 3	100	0,4	XX	2,2	1,0	XX
Vergleichs- beispiel 4	100	0,4	○	3,9	1,5	○

Bewertung von Walzenverunreinigung und Fehlstellen

○: Fast keine

Δ: Ein wenig beobachtet

X: Beobachtet

XX: Erheblich beobachtet



Tabelle 3

	Hansen-Löslichkeitsparameter (MPa <sup>1/2</sup> )			Differenz im Löslichkeitsparameter zwischen dem Polymer und Polypropylen (MPa <sup>1/2</sup> )
	$\delta d$	$\delta p$	$\delta h$	$\Delta\delta$
Polypropylen	17,1	0	0	0
Polymethylmethacrylat	17,9	3,4	7,9	8,6
Polystyrol	19,2	0,6	0	2,1
Poly-2-ethylhexylacrylat	17,9	2,0	5,5	5,8
Styrol/2-Ethylhexylacrylat-Copolymer (6/4)	18,3	1,5	3,5	3,9
Styrol/Methylmethacrylat-Copolymer (3/1)	18,9	1,3	1,7	2,8

## Patentansprüche

1. Feinteilchen zum Modifizieren von Polyolefin, umfassend (i) eine Kernschicht mit einem Brechungsindex, der von dem des Polyolefins um 0,05 oder weniger abweicht, und (ii) eine Mantelschicht mit einem Löslichkeitsparameter, der von dem des Polyolefins um 3 MPa<sup>1/2</sup> oder weniger abweicht, wobei die Kernschicht mit der Mantelschicht beschichtet ist.
2. Feinteilchen nach Anspruch 1, wobei der Produktwert ( $\Delta n \times d$ ) der Dicke (d) der Mantelschicht und die Differenz ( $\Delta n$ ) im Brechungsindex zwischen der Mantelschicht und dem Polyolefin 20 nm oder weniger beträgt.
3. Feinteilchen nach Anspruch 1, wobei die Mantelschicht ein Polymer umfaßt, das vorwiegend aus Styrolmonomereinheiten oder Olefinmonomereinheiten besteht.
4. Feinteilchen nach Anspruch 1, wobei das Polyolefin Polypropylen ist.
5. Polyolefinfolie, umfassend die Feinteilchen, die (i) eine Kernschicht mit einem Brechungsindex, der von dem des Polyolefins um 0,05 oder weniger abweicht, und (ii) eine Mantelschicht mit einem Löslichkeitsparameter umfassen, der von dem des Polyolefins um 3 MPa<sup>1/2</sup> oder weniger abweicht, wobei die Kernschicht mit der Mantelschicht beschichtet ist.
6. Verfahren zum Modifizieren von Polyolefin, umfassend den Schritt Zugabe eines Feinteilchens zum Polyolefin, wobei das Feinteilchen (i) eine Kernschicht mit einem Brechungsindex, der von dem des Polyolefins um 0,05 oder weniger abweicht, und (ii) eine Mantelschicht mit einem Löslichkeitsparameter umfaßt, der von dem des Polyolefins um 3 MPa<sup>1/2</sup> oder weniger abweicht, und die Kernschicht mit der Mantelschicht beschichtet ist.

- Leerseite -

DERWENT-ACC-NO: 1999-339072

DERWENT-WEEK: 200304

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fine particles for modifying polyolefins, e.g. as  
antiblocking additives

INVENTOR: TANIMURA, H; YAMAZAKI, K

PRIORITY-DATA: 1997JP-0338654 (December 9, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 3358520 B2	December 24, 2002	N/A	005 C08L
051/00			
DE 19856576 A1	June 10, 1999	N/A	009 C08L 023/00
JP 11172069 A	June 29, 1999	N/A	005 C08L 051/00
CN 1225924 A	August 18, 1999	N/A	000 C08F 010/00
US 6183866 B1	February 6, 2001	N/A	000 B32B 005/16

INT-CL (IPC): B32B005/16, C08F010/00 , C08J003/12 , C08J005/18 ,  
C08L023/00 , C08L023/10 , C08L023/12 , C08L023:10 , C08L025/06 ,  
C08L033/04 , C08L051/00 , C08L023/00 , C08L101:00 , C08L023/00 ,  
C08L051:00 , C08L023/00 , C08L051:00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19856576A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Fine particles for the modification of polyolefin comprise (a) a core layer with a refractive index (RI) which differs from that of the polyolefin by 0.05 or less, coated with (b) a shell with a solubility parameter which differs from that of the polyolefin by 3 Mpa<sup>1/2</sup> or less.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(1) polyolefin film containing particles as defined above; and

(2) a process for modifying polyolefins in which fine particles as above are added to the polyolefin.

USE - As an antiblocking additive for the modification of polyolefins, especially polypropylene film.

ADVANTAGE - Fine particles with excellent affinity for polyolefins, providing the required modification without reducing the transparency of the film (unlike (co)polymer particles which may affect transparency and microfine silica or crosslinked PMMA with poorer affinity resulting in defects in the film and/or loss of additive).

ABSTRACTED-PUB-NO: US 6183866B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

NOVELTY - Fine particles for the modification of polyolefin comprise (a) a core layer with a refractive index (RI) which differs from that of the polyolefin by 0.05 or less, coated with (b) a shell with a solubility parameter which differs from that of the polyolefin by 3 Mpa<sup>1/2</sup> or less.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for

(1) polyolefin film containing particles as defined above; and

(2) a process for modifying polyolefins in which fine particles as above are added to the polyolefin.

USE - As an antiblocking additive for the modification of polyolefins, especially polypropylene film.

ADVANTAGE - Fine particles with excellent affinity for polyolefins, providing the required modification without reducing the transparency of the film (unlike (co)polymer particles which may affect transparency and microfine silica or crosslinked PMMA with poorer affinity resulting in defects in the film and/or loss of additive).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**